

## MANUFACTURE OF LAMINATE

**Patent number:** JP8244176  
**Publication date:** 1996-09-24  
**Inventor:** DOHATA YOSHIZO; AOYAMA AKEMASA  
**Applicant:** KURARAY CO  
**Classification:**  
- international: **B32B27/00; B32B27/08; B32B27/28; C08G67/02; C08J7/04; B32B27/00; B32B27/08; B32B27/28; C08G67/00; C08J7/00; (IPC1-7): B32B27/00; B32B27/28; B32B27/08; C08G67/02; C08J7/04**  
- european:  
**Application number:** JP19950055680 19950315  
**Priority number(s):** JP19950055680 19950315

**Report a data error here**

### Abstract of JP8244176

**PURPOSE:** To provide a laminate having gas barrier properties, fragrance keeping properties and resistance to oils and resistance to chemicals under low humidity and useful for various kinds of packaging by applying polyalcohol solution prepared by reducing a carbon monoxide-ethylene copolymer to a base and drying thereon. **CONSTITUTION:** Polyalcohol solution prepared by reducing a carbon monoxide-ethylene copolymer is applied onto a base and drying thereon to manufacture a laminate. It is preferable that the repeating unit particularly represented by the formula is 80% or more, more preferably 95% or over is contained in polyalcohol, and further it is optimum that 97% or over is contained therein. As apolyalcohol solvent, methyl alcohol, normal propyl alcohol, isopropyl alcohol or the like is preferable, and electrolyte of 0.01-0.5wt.% (to polymer) can be blended therein for the purpose of lowering viscosity. It is also preferable to apply preliminarily a bonding agent on the surface of the base and dried thereon by the dry lamination method, which is what is called the anchor coating.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-244176

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 9 月 24 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/28			B 3 2 B 27/28	
27/08			27/08	
C 0 8 G 67/02	N R A		C 0 8 G 67/02	N R A
C 0 8 J 7/04	C E S		C 0 8 J 7/04	C E S P
// B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	H
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-55680

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 3 月 15 日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 道畑 佳三

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 青山 明正

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 積層体の製法

(57) 【要約】

【構成】 一酸化炭素-エチレン系共重合体を還元して得たポリアルコール溶液を基材に塗布、乾燥することを特徴とする積層体の製法。

【効果】 以上に説明したように、本発明によれば、きわめて優れたガスバリアー性、とくに低湿度下におけるガスバリアー性、保香性および耐油・耐薬品性を示し各種包装用などとして有用な積層体が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一酸化炭素-エチレン系共重合体を還元して得たポリアルコール溶液を基材に塗布、乾燥することを特徴とする積層体の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一酸化炭素-エチレン系共重合体を還元して得たポリアルコール溶液を塗布、乾燥して、食品等の包装用フィルムや容器等に使用されるガスバリアー性に優れた積層体の製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 内容物の酸化防止あるいは香りの保持が必要とされる食品包装用のフィルム、シート、積層物、中空容器等においては、高度のガスバリアー性が要求されている。また軟質塩化ビニルからなる塩ビ壁紙、塩ビレザー、シート等では可塑剤のブリードを防止する被覆材が要求されている。そこでガスバリアー性、保香性、および耐油、耐薬品性能を高度に満たすことが広く実施されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ガスバリアー性、特に低湿度下におけるガスバリアー性の優れた積層体を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、一酸化炭素-エチレン系共重合体を還元して得たポリアルコール溶液を基材に塗布、乾燥して積層体を得ることにより達成される。

【0005】 以下、本発明を具体的に説明する。本発明において、ポリアルコールとは、一酸化炭素-エチレン系共重合体からなるポリケトン還元して得たポリアルコールであり、特に式 (I) で示される反復単位を 80% 以上含むポリアルコールが、ガスバリアー性、機械的特性、成形性の点から好適である。上記反復単位は 90% 以上含まれることがさらに好ましく、特に 95% 以上含まれることが好ましく、さらには 97% 以上含まれることが最適である。

## 【0006】

## 【化 1】



$$|$$

$$OH$$

(I)

【0007】 前記のポリケトンとは、一酸化炭素-エチレン系共重合体であり、一酸化炭素-エチレン系共重合体としては、一酸化炭素とエチレンとを共重合して得たもの、または一酸化炭素とエチレンとを主体とし、これにエチレン以外の不飽和化合物とを共重合して得たものが代表例として挙げられる。ここで、エチレン以外の不

飽和化合物としては、炭素数 3~12 個のオレフィン、炭素数 4~12 個のジエン、ビニルエステル、脂肪族不飽和カルボン酸、脂肪族不飽和カルボン酸塩および脂肪族不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。共重合体としては、ランダム共重合体、交互共重合体などがあげられるが、カルボニル基の含有率が高くなる交互共重合体が好ましい。

【0008】 前記炭素数 3~12 個のオレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ドデセン-1、スチレンなどがあげられるが、プロピレン、炭素数 4~8 個のオレフィン、またはプロピレンと炭素数 4~8 個のオレフィンとの併用系が好ましい。また、炭素数 4~12 個のジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどがあげられる。また、ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどがあげられる。また、脂肪族不飽和カルボン酸、その塩およびそのエステルとしては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル（これらのエステルとしてはメチルエステル、エチルエステルなどのアルキルエステルなど）、アクリル酸塩、マレイン酸塩、イタコン酸塩（これらの塩としては 1 価または 2 価の金属塩など）があげられる。

【0009】 ポリケトンの製造法としては、公知の方法、例えば、米国特許第 2,495,286 号および特開昭 53-128690 号、特開昭 53-128691 号、特開昭 59-197427 号、特開昭 61-91226 号、特開昭 62-232434 号、特開昭 62-53332 号、特開昭 63-3025 号、特開昭 63-105031 号、特開昭 63-154737 号、特開平 1-149829 号、特開平 1-201333 号、特開平 2-67319 号などに記載されている方法があげられるが、特にそれに制限されるものではない。次に、上記ポリケトン中のカルボニル基を還元してポリアルコールを得る方法としては、ポリケトン中のカルボニル基の一部または全部を水素などにより還元する方法、例えば、特開平 1-149828 号、特開平 2-232228 号、特開平 5-339367 号、特開平 6-49203 号に記載されている方法、さらにはポリケトン中のカルボニル基の一部または全部を金属水素化合物で処理して還元する方法、例えば特開平 1-204929 号に記載されている方法などがあげられる。

【0010】 ポリオールの極限粘度  $[\eta]$  は、0.2~5 dl/g、好ましくは 0.5~3 dl/g（水 15 重量%-フエノール 85 重量%の混合溶媒中、30℃、オ

ストワルド粘度計で測定した値)である。

【0011】ポリアルコールの溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の2価アルコール、グリセリン等の3価アルコール、フェノール、クレゾール等のフェノール類、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン等のアミン類、蟻酸、酢酸等の1価カルボン酸、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等、あるいはこれらの含水物等が単独あるいは2種以上混合されて使用できる。特に好ましい溶剤は一価アルコール、例えばメチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール等である。

【0012】ポリアルコール溶液中には、可塑剤(多価アルコール等)、フィラー、補強材(ガラス繊維等)、着色材、偏光素子、紫外線吸収剤、界面活性剤、改質用樹脂、ホウ酸またはホウ砂等を添加してもよい。

【0013】また該溶液中には、粘度を低下させる目的で水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウムなどのアルカリ土類金属化合物、その他の電解質を0.01~0.5重量%(対ポリマー)配合してもよい。

【0014】該溶液を基材表面に塗布する方法としては、キャストヘッドからの吐出、ロールコート、エアナイフコート、グラビアロールコート、ドクターロールコート、ドクターナイフコート、カーテンフローコート、スプレー、ワイヤーバー、ロッドコート、浸漬、刷毛塗りなど任意の手段が例示される。このように塗布された基材を乾燥・熱処理する方法としては乾熱処理法、たとえば赤外線照射法、熱風乾燥法などが例示される。これらの赤外線照射、熱風乾燥などはそれぞれ単独で使用してもよいし、また併用することもできる。また乾燥・熱処理の温度は30~180℃であることが好ましく、下限値については50℃以上が好ましく、最適には80℃以上である。また乾燥・熱処理の時間は5秒~10分が好ましく、さらに好適には1~5分である。乾燥・熱処理中は条件、たとえば温度を増減させること、たとえば最初は低温で処理し、徐々に温度を上昇させることなどは自由である。このような乾燥・熱処理を施すことにより特に低湿度ガスバリア性の優れた皮膜が基材表面に形成される。

【0015】基材表面にはドライラミネーション法などにより接着剤を予め塗布乾燥、すなわちアンカーコートすることは好ましい。ドライラミネーション用接着剤としては層間接着力が充分であれば特に限定されるものではない。例えばポリウレタン系、ポリエステル系のドライラミネート用接着剤が挙げられる。また、基材表面に

コロナ放電処理、スパッタリング処理、高周波処理、火災処理、クロム酸処理、溶剤エッチング処理などや、これらを組み合わせた表面処理を施しても構わない。

【0016】基材としては次のものが挙げられる。熱可塑性樹脂のフィルム、例えば、プロピレンのホモポリマーを主成分とする二軸延伸フィルム、ε-カプロラクタムのホモポリマーおよびヘキサメチレンジアミンおよびメタキシリレンジアミンなどのジアミン成分とアジピン酸を主原料として得られるナイロンを主成分とする二軸延伸フィルム、エチレングリコールとテレフタル酸やナフタレンジカルボン酸を主原料として得られるポリエステルを主成分とする二軸延伸フィルム、ビスフェノールAとホスゲンなどの炭酸誘導体を主原料として得られるポリカーボネートよりなるフィルム、塩化ビニルを主原料とし、塩化ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル等を共重合させたポリ塩化ビニリデンよりなる二軸延伸フィルム、スチレンのホモポリマーおよびスチレンを主原料としブタジエン、アクリロニトリル、等を共重合させたポリスチレンの二軸延伸フィルム、圧延または二軸延伸高密度ポリエチレンフィルム等が挙げられる。

【0017】また、上記フィルム以外の各種成形品(シート、カップ、ボトルなど)も好適なものとして挙げられ、また繊維集合体(紙、不織布、織布、ファイブラスケーシングなど)、無機物(セメントなど)、金属、ポリ塩化ビニル樹脂製壁紙、写真印画紙なども挙げられる。

【0018】また該溶液を、塗布、乾燥・熱処理したあとの皮膜の厚さは0.5~15μmであることが好ましく、さらに好適には1~10μm、最適には2~6μmである。

【0019】さらに、上記方法で得られた積層体には、他の層を従来公知の方法で積層しさらに多層にすることができる。これらの方法として例えば、押出ラミネーション法、ドライミネーション法等が挙げられる。

【0020】また、これらの積層化にあたり層間には接着性樹脂の層をはさんで積層する通常の方法が採用される。接着性樹脂としては、実用段階でデラミネーションを起こさないものであればよく、特に限定はされないが、例えば不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、オレフィンを主体とする共重合体)に化学的に(例えば付加反応、グラフト反応)結合させて得られる、カルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体が挙げられる。具体的には無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれた1種または2種の混合物が挙げられる。また、グ

リシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基を有する重合性不飽和化合物、メタクロキシプロピルトリメトキシシラン基を有する重合性不飽和化合物など、グリシジル基、アルコキシシラン基などの変性オレフィン系重合体が挙げられる。これらの官能基は複数組み合わせてもよい。具体的にはグリシジル変性ポリエチレン、グリシジル変性ポリプロピレン、グリシジル変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体、グリシジル変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、アルコキシシラン変性ポリエチレン、アルコキシシラン変性ポリプロピレン、アルコキシシラン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれた1種または2種の混合物が挙げられる。その他、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸を構成成分としたポリエステル系樹脂も接着性樹脂として挙げられる。

【0021】ドライミネート法を採用する場合には、前述と同様のドライミネート用接着剤が使用でき、特に限定されるものではない。

【0022】これらの方法により製造された該積層体（フィルム、シート等）から構成される容器（袋、カップ、チューブ、トレー、ボトル等）は一般食品包装用、医薬品包装用、レトルト食品包装用として極めて好適である。

【0023】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれによってなんら制限を受けるものではない。

#### 【0024】

##### 【実施例】

##### 実施例 1

一酸化炭素-エチレン共重合体を還元して得たポリアルコール (I) 式で示される反復単位 96%、その他 4% からなり、極限粘度  $[\eta]$  0.8 dl/g、10 重量部（重量部を単に部と記す）をメチルアルコール 90 部に 70℃ で加熱攪拌溶解し、溶液を得た。この溶液を基材として二軸延伸ポリプロピレンフィルム（膜厚 20  $\mu$ m、東京セロハン紙（株））のプライマー処理面にウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）AD33

5A/CAT10) を塗布したものを使用しグラビアコート法により塗布して 110℃、5 分間乾燥・熱処理し多層フィルムを得た（ポリアルコール層厚み 3  $\mu$ m）。続いて該多層フィルムの酸素バリアー性（Modern Control 社の OX-TRAN 10/50A 使用、測定条件は 20℃、65% RH）を測定したところ 0.4 cc/m<sup>2</sup>・day・atm で、食品包装材としてきわめて良好なバリアー性を示した（以下、酸素透過量の測定条件および単位は同一である）。

【0025】また、該コートフィルムを 20℃ 10 日間ベンゼン及びエチルメチルケトンに浸漬しても、ともに外観の変化はなかった。

##### 【0026】実施例 2

一酸化炭素-エチレン共重合体を還元して得たポリアルコール (I) 式で示される反復単位 90%、その他 10% からなり、（極限粘度  $[\eta]$  1.2 dl/g）10 重量部（重量部を単に部と記す）をメチルアルコール 90 部に 70℃ で加熱攪拌溶解し、溶液を得た。この溶液を基材として二軸延伸ポリプロピレンフィルム（膜厚 20  $\mu$ m、東京セロハン紙（株））のプライマー処理面にウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）AD335A/CAT10) を塗布したものを使用しグラビアコート法により塗布して 110℃、5 分間乾燥・熱処理し多層フィルムを得た（ポリアルコール層厚み 3  $\mu$ m）。該多層フィルムの酸素バリアー性を測定したところ 0.6 cc/m<sup>2</sup>・day・atm で、食品包装材としてきわめて良好なバリアー性を示した（以下、酸素透過量の測定条件および単位は同一である）。

【0027】また、該コートフィルムを 20℃ 10 日間ベンゼン及びエチルメチルケトンに浸漬しても、ともに外観の変化はなかった。

##### 【0028】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、きわめて優れたガスバリアー性、とくに低湿度下におけるガスバリアー性、保香性および耐油・耐薬品性を示し各種包装用などとして有用な積層体が得られる。